

藏药雪莲花的化学成分

陈金瑞 王叶富 邱林刚

杨竞生 杨崇仁

(西藏高原生物研究所, 拉萨)

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

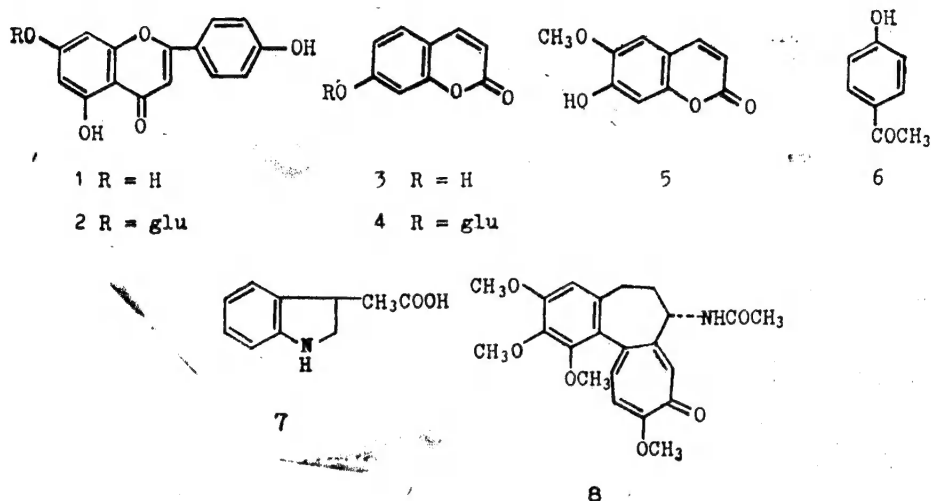
摘要 菊科植物丛株雪兔子 (*Saussurea tridactyla* Sch.-Bip. var. *maidugonla* S. W. Liou) 为西藏藏族药物雪莲花的原植物之一, 从中分离到九种化学成分, 分别鉴定为芹菜素, 芹菜素-7-葡萄糖甙, 伞形花内酯, 伞形花内酯-7-葡萄糖甙, 东莨菪素, 对羟基苯乙酮, 3-吲哚乙酸, 秋水仙碱及 β -谷甾醇。

关键词 凤毛菊属; 丛株雪兔子; 雪莲花

雪莲花是藏族常用的一种民间药物。在藏族古代药物文献《月王药珍》(八世纪)、《四部医典》(九世纪初)、《兰琉璃》(1687)、《晶珠本草》(约1743?) 以及《订正认药图鉴》(十八世纪后期) 等中均有记载。在西藏拉萨地区多称为“medo gaengla”, 在康巴与安多地区则多称为“qiagnac suba”, 具有清热解暑、消肿、利痰、敛伤及治疗热病、风湿、月经不调等作用。雪莲花的原植物随产地而别, 但均属于菊科凤毛菊属 (*Saussurea*) 雪兔子亚属 (Subgen. *Eriocoryne*) 植物, 且一般均分布于海拔4000 m 以上的高山流石滩上。如西藏拉萨地区和云南迪庆州为三指雪兔子 (*S. tridactyla* Sch.-Bip.), 拉萨地区又用其变种丛株雪兔子 (var. *maidugonla* S. W. Liou), 四川西部及西藏东部和云南迪庆州用绵头雪兔子 (*S. laniceps* H.-M.), 新疆、青海及藏北用鼠鞠雪兔子 (*S. gnaphaloides* (Royle) Sch.-Bip.), 甘肃、青海、藏东北及云南迪庆州用水母雪莲 (*S. medusa* Maxim.), 青海用雪兔子 (*S. gossypiphora* D. Don), 新疆用天山雪莲 (雪荷花) (*S. involucrata* Ker. et Kir.), 云南迪庆州还用橐吾雪莲花 (*S. quercifolia* W. W. Sm.) 等^[1, 2]。本文报告从西藏日喀则地区采集的丛株雪兔子的化学成分。

丛株雪兔子全植物的乙醇提取物分别用石油醚、酸性乙醚、碱性氯仿及正丁醇萃取后硅胶柱层析分离, 得到九个化合物, 经物理常数测定, 光谱分析, 并与已知物对照, 分别鉴定为芹菜素 (apigenin) (1), 芹菜素-7-葡萄糖甙 (apigenin-7- β -D-glucoside) (2)、伞形花内酯 (umbelliferone) (3)、伞形花内酯-7-葡萄糖甙 (umbelliferone-7- β -D-glucoside) (4)、东莨菪素 (scopoletin) (5)、对羟基苯乙酮 (P-hydroxyacetophenone) (6)、3-吲哚乙酸 (3-indolylacetic acid) (7)、秋水仙碱 (colchicine) (8) 及 β -谷甾醇 (β -sitosterol) (9)。该植

物除含有黄酮类和香豆素类化合物外, 并存在秋水仙碱和 3-吲哚乙酸, 是饶有趣味的。最近邱林刚等从雪莲花的另一原植物雪兔子 (*S. gossypiphora* D. Don) 中亦分离到化合物 1—5, 9 等¹⁾; 王惠康等则从天山雪莲中分离到雪莲内酯(xuelianlactone)^[3]。已知芹菜素具有平滑肌解痉和抗胃溃疡作用; 伞形花内酯有抗菌、降压、镇静、解痉以及抗肿瘤活性; 东莨菪素有抗炎、止痛、祛风、祛痰及抗肿瘤作用; 对羟基苯乙酮有明显的利胆作用; 秋水仙碱则具有细胞毒活性, 能抑制肿瘤细胞生长并有镇痛等作用。这些具有不同生理活性的天然化合物共存于丛株雪兔子中, 为藏族民间利用雪莲花的传统经验及其医疗价值提供了依据。也为该属植物的化学分类提供了信息。



实 验 部 分

DC型熔点仪(北京第三光学仪器厂)测定熔点(温度计未校正); IR-450型分光光度计测定IR谱, KBr压片; UV-210 A型仪测定UV谱; Finnigan 4510型仪测定EI-MS谱, 20 eV电子轰击电离源; Bruker WH-400型仪测定¹H NMR谱。

采集自西藏日喀则地区的丛株雪兔子 (*Saussurea tridactyla* Sch.-Bip. var. *maidugonla* S. W. Liou) 干燥粉碎全草 5 kg 以85%乙醇浸提, 提取液减压浓缩后加少量水混悬, 以石油醚萃取, 母液用盐酸酸化后继以乙醚萃取, 乙醚萃取后的母液用氨水碱化, 以氯仿、正丁醇相继萃取, 分别得石油醚萃取物40 g, 乙醚萃取物25 g, 氯仿萃取物4 g 以及正丁醇萃取物150 g。以上各萃取物分别以硅胶层析分离, 得化合物1—9。

化合物1 用含水吡啶重结晶为黄色针状结晶, mp 344—346℃, UVλ_{max} (EtOH) (log ε): 212 (4.45), 268 (4.31), 343 (4.24) nm; IRν_{max} (KBr): 3300,

1) 邱林刚, 连敏, 马中武, 何关福. 中国植物学会五十周年年会学术论文摘要汇编, 1988; 680

3100, 1650, 1605, 1580, 1550, 1500, 1440, 1350, 1240, 1180, 1030, 900, 830 cm^{-1} ; MS m/z : 270 (M^+ , $C_{15}H_{10}O_5$) (基峰), 242 ($M^+ - \text{CO}$), 153, 118。以上数据与文献报告的芹菜素 (apigenin) (1) 相符^[4]。

化合物 2 用甲醇重结晶为黄色针状结晶, mp 235—237 $^{\circ}\text{C}$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 207 (4.52), 268 (4.28), 339 (3.30) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$ (KBr): 3530, 3400, 1660, 1600, 1500, 1450, 1340, 1250, 1180, 1105, 1040, 900, 840 cm^{-1} ; MS m/z : 270 (M^+ , $C_{21}H_{20}O_{10}$), 162 ($C_6H_{10}O_5$) (基峰), 242, 153, 124。硅胶薄层层析 (BuOH: AcOH: H_2O , 4: 1: 5, 上层) Rf 值与已知芹菜素-7-D-葡萄糖甙 (apigenin-7- β -D-glucoside) (2) 一致, 二者测混合熔点不下降; 取 210 mg 溶于 10 ml 10% HCl 中加热回流 2 小时, 反应液放置即析出沉淀, 于含水吡啶中重结晶得黄色结晶, mp 345 $^{\circ}\text{C}$, 与 1 测混合熔点不下降, 硅胶薄层层析 Rf 值一致。水解母液用纸层析 (BuOH: Me_2CO : H_2O , 4: 5: 1 及 EtOAc: C_5H_5N : H_2O , 2: 1: 2) 检出 D-葡萄糖的存在。

化合物 3 在甲醇中得到白色针状结晶, mp 233—235 $^{\circ}\text{C}$; 在含水乙醇溶液中产生蓝色荧光; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 243 (3.54), 253.5 (3.43), 327 (4.16) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$ (KBr): 3160, 1705, 1675, 1600, 1565, 1505, 1450, 1405, 1320, 1230, 1125, 900, 835 cm^{-1} ; MS m/z : 162 (M^+ , $C_9H_6O_3$) (基峰), 134 ($M^+ - \text{CO}$), 105, 78。以上数据与文献报告的伞形花内酯 (umbelliferone) (3) 一致^[5]。

化合物 4 用水重结晶得白色针状结晶, mp 214—215 $^{\circ}\text{C}$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 213 (4.08), 290 (3.90) 318 (4.08) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$ (KBr): 3420, 3030, 1720, 1690, 1620, 1500, 1400, 1345, 1270, 1240, 1100, 1070, 1010, 900, 840 cm^{-1} ; MS m/z : 324 (M^+ , $C_{15}H_{16}O_7$), 270, 205, 162 ($M^+ - C_6H_{10}H_5$ 和 $M^+ - C_9H_6O_3$) (基峰), 153, 145, 134, 127, 97, 87, 85, 73。取 410 mg 溶于 5 ml 10% HCl 中, 加热回流反应 2 小时后, 用乙醚萃取, 乙醚提取物以甲醇处理, 得白色针状结晶, mp 233—234 $^{\circ}\text{C}$ 。与 3 测定混合熔点不下降, 硅胶 G 薄层层析 Rf 值一致。水解母液纸层析检出 D-葡萄糖的存在, 故 4 鉴定为伞形花内酯-7-葡萄糖甙 (umbelliferone-7- β -D-glucoside) (4)。

化合物 5 用甲醇重结晶为黄色针状结晶, mp 162—164/205—206 $^{\circ}\text{C}$, 在含水乙醇溶液中产生蓝色荧光; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 229.5 (4.15), 253 (3.74), 259 (3.70), 298 (3.69), 348 (4.13), 395 (3.63) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$ (KBr) 3340, 1700, 1600, 1560, 1505, 1440, 1290, 1260, 1135, 1015, 920, 860 cm^{-1} ; MS m/z : 192 (M^+ , $C_{10}H_6O_3$) (基峰), 177 ($M^+ - \text{CH}_3$), 164 ($M^+ - \text{CO}$), 149 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$), 121。以上数据与文献报道的东莨菪素 (scopoletin) (5) 一致^[6]。

化合物 6 在正己烷-氯仿中重结晶, mp 104—105 $^{\circ}\text{C}$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (EtOH) ($\log \epsilon$): 220 (4.23), 279 (4.18) nm; $\text{IR}\nu_{\text{max}}$ (KBr): 3310, 1680, 1600, 1580, 1510, 1440, 1420, 1350, 1280, 1220, 1165, 1105, 1070, 1020, 960, 850, 815 cm^{-1} ; MS m/z : 136 (M^+ , $C_8H_8O_2$), 121 ($M^+ - \text{CH}_3$) (基峰), 93 ($M^+ - \text{COCH}_3$), 77, 65, 53, 43; $^1\text{H NMR}$ δ (DMSO): 3.88 (3H, s, COCH_3), 7.00 (2H, d, $J = 2.2 \text{ Hz}$,

ArH \times 2), 7.86 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, ArH \times 2) 10.49 (1H, s, D₂O交换后消失)。以上数据与文献报道的对羟基苯乙酮 (P-hydroxyacetophenone) (6) 一致〔7〕。

化合物7在氯仿-甲醇中重结晶为淡黄色结晶, mp 167—168°C; UV λ_{max} (EtOH) ($\log \epsilon$): 222(4.51), 272(3.72), 281.5(3.77), 290(3.70) nm, IR ν_{max} (KBr): 3400, 3020, 1700, 1615, 1450, 1415, 1405, 1330, 1300, 1220, 1205, 1100, 1040, 1010, 930, 900, 840, 790, 740 cm^{-1} ; MS m/z : 175(M^+ , C₁₀H₉NO₂), 130(M^+ -COOH)。103, 77; ¹H NMR δ (DMSO): 3.52 (1H, s, D₂O交换后消失, NH), 3.67 (2H, s, CH₂CO-OH), 7.01 (1H, t, $J = 2.5$ Hz), 7.10 (1H, t, $J = 2.5$ Hz), 7.25 (1H, s), 7.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 10.92 (1H, s, CH₂COOH)。以上数据与3-吲哚乙酸相符。

化合物8在乙酸乙酯中得澄黄色结晶, mp 147—149°C, UV λ_{max} (EtOH) ($\log \epsilon$): 230 (4.43), 243.5 (4.48), 351 (4.23) nm; IR ν_{max} (KBr): 3310, 3220, 2920, 1725, 1670, 1652, 1590, 1560, 1480, 1450, 1430, 1400, 1370, 1350, 1320, 1280, 1250, 1170, 1140, 1095, 1020, 980, 920, 900, 840, cm^{-1} , 以上数据与文献报道秋水仙碱 (colchicine) 相符, 与已知品对照亦相一致。

化合物9在甲醇中为白色针状结晶, mp 136—137°C, 与已知 β -谷甾醇对照, 薄层层析R_f值一致, 混合熔点不下降, IR谱重合。

参 考 文 献

- 1 杨克生. 云南植物研究 1988; 增刊I: 13
- 2 连文琰, 肖培根. 中药材 1985; (6): 19
- 3 王惠康等. 药学报 1986; 21(9): 680
- 4 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物手册, 北京: 科学出版社, 1981
- 5 Ponomarendo A A, Komissarenko N F, Studdei K. L. *Khim. Prir. Soedin.* 1971; (5): 661
- 6 Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. *Chem Pharm Bull* 1980; 28(6): 1874
- 7 Yamauchi T, Hara M, Ehara Y. *Phytochemistry* 1972; 11(5): 1852

CHEMICAL STUDY ON "MEDO GAENGLA"—A TIBETAN MEDICINE

Chen Jinrui, Wang Yefu, Qui Lingang

(Plateau Institute of Biology, Xizang, China)

Yang Jinsheng, Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract "Medo gaengla" is a famous Tibetan medicine used for antifebrile, antirheumatic, and so on, which original plants belong to some species of *Saussurea* (Compositae). From one of original plants of this medicine, *S. tridactyla* Sch.-Bip. var. *maidugonla* S. W. Liou, nine compounds have been isolated and identified as apigenin (1), apigenin-7- β -D-glucoside (2), umbelliferone (3), umbelliferone-7- β -D-glucoside (4), scopoletin (5), P-hydroxyacetophenone (6), 3-indolylacetic acid (7), colchicine (8) and β -sitosterol (9).

Key words *Saussurea*; *S. tridactyla* var. *maidugonla*

《中国热带亚热带植物化学成分》

The Chemical Constituents of Tropical and Subtropical Plants in China

中科院原热带植物所副研究员钟纪育编著由国内著名专家审核定稿的《中国热带亚热带植物化学成分》一书最近已由湖南科技出版社出版发行。

该书按照《中国高等植物科属检索表》的分类系统记述了我国热带、亚热带重要经济植物1326属(占全国植物属数的44%),在近年内被研究后所获得的主要成果:包括植物中、拉名称,产地,所含主要化学成分及它们的化合物中、外文名称,化学结构,部分理化性质,经济用途和应用前景,主要参考文献等。涉及到植物化学领域中的各类成分如生物碱、配糖体、萜类、多糖、苦味质、鞣质、多酚、酚、木脂素、树脂、树胶、营养成分、杀虫成分及中草药中各类有效成分等。总计240余万字。在一定程度上反映了该领域的新进展、新动态。

该书可供科研机构、高等院校科研人员及从事医药、制药、农药、植物学、农、林、食品、化妆品、香料、轻工、精细化工等方面的研究、工程技术人员参考。

该书的出版对于我国植物资源的合理开发利用将会起到有益的作用。

需订购本书者,请与湖南科技出版社联系。(熊穆葛)